

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(21) Application number: 83201672.9

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **D 06 N 3/12**  
**B 32 B 27/36**

(22) Date of filing: 25.11.83

(30) Priority: 02.12.82 NL 8204675

(43) Date of publication of application:  
20.06.84 Bulletin 84/25

(84) Designated Contracting States:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Applicant: **AKZO N.V.**  
**Velperweg 76**  
**NL-6824 BM Arnhem(NL)**

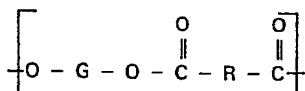
(72) Inventor: **Vrouenraets, Cornelius Martinus Franciscus**  
**Eduard van Beinumlaan 121**  
**NL-6952 CL Dieren(NL)**

(72) Inventor: **Sikkema, Doetze Jakob**  
**Kastanjelaan 30**  
**NL-6955 AN Ellecom(NL)**

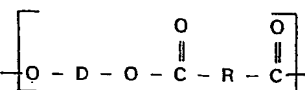
(74) Representative: **Sieders, René et al,**  
**P.O. Box 314**  
**NL-6800 AH Arnhem(NL)**

(54) Flexible layered product.

(57) Flexible layered product for use in waterproof garments or tents of a textile material covered with a waterproof material having a water vapour transmission rate of at least 1000 g/m<sup>2</sup> day, the textile material being covered with a film of a copolyether ester consisting of a plurality of recurrent intralinear long-chain ester units and short-chain ester units which are randomly joined head-to-tail through ester bonds, said long-chain ester units corresponding to the formula:



and said short-chain ester units corresponding to the formula:



where G is a divalent radical remaining after removal of terminal hydroxyl groups from at least one long-chain glycol having a molecular weight in the range of 800 to 6000 and an atomic ratio of carbon to oxygen in the range of 2,0 to 4,3, at least 70% by weight of the long-chain glycol having a carbon to oxygen ratio in the range of 2,0 to 2,4, R is a divalent

radical remaining after removal of carboxyl groups from at least one carboxylic acid having a molecular weight less than 300, and D is a divalent radical remaining after removal of hydroxyl groups from at least one diol having a molecular weight less than 250, at least 80 mole % of the dicarboxylic acid used consisting of terephthalic acid or the ester forming equivalents thereof and at least 80 mole % of the low molecular weight diol consisting of 1,4-butanediol or the ester forming equivalents thereof, the sum of the mole percentages of the dicarboxylic acid which is not terephthalic acid or the ester forming equivalents thereof and of the low molecular weight diol which is not 1,4-butanediol or the ester forming equivalents thereof is not higher than 20 and the short-chain ester units form 50-75% by weight of the copolyether ester.

## Flexible layered product

The invention relates to a flexible layered product suitable for the manufacture therefrom of waterproof garments or tents of a textile material covered with a waterproof material having a water vapour transmission rate of at least  $1000 \text{ g/m}^2 \text{ day}$ .

Flexible layered products of the type indicated above are disclosed in British Patent Application 2 024 100.

The products described in it, which are to be used for the manufacture therefrom of, for instance, rainwear, are formed of a textile material which is successively covered with a microporous layer of, for instance, expanded porous PTFE and a hydrophilic layer of, for instance, a polyetherpolyurethane which permits the transfer through it of water vapour but prevents the passage of surface tension lowering agents such as those contained in perspiration, etc.

For use in garments and the like the textile material may optionally still be rendered hydrophobic.

Although these known products constitute a remarkable advance in the development of waterproof, breathable rainwear, they still display several disadvantages. The price of the porous material is relatively high, particularly if use is made of porous PTFE film. Moreover, the layers of the hydrophilic materials are relatively thick, which generally has a detrimental effect on the suppleness of the product.

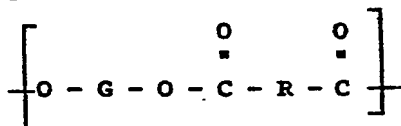
Special preference, however, is given to the use of porous PTFE film both because of the strongly hydrophobic character of PTFE and the possibility of making a porous structure having pores measuring less than about  $0,2 \mu\text{m}$  in diameter. This film has the special advantage that although its porosity permits the passage of water vapour, it is waterproof under a hydrostatic head of 25 cm water, which is determined with a modified Sutter's test apparatus, as described in the afore-mentioned British Patent Specification 2 024 100.

In all the examples of said patent specification these porous films are covered with relatively thick layers of highly hydrophilic materials, which may lead to a high degree of water absorption and, hence, strong swelling.

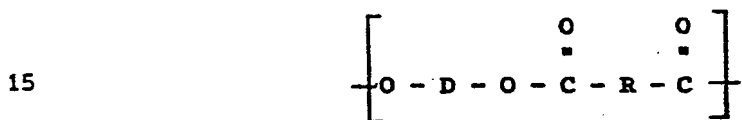
Use of very much thinner layers of these materials, for instance in the order of 10 to 20  $\mu\text{m}$ , may readily lead to mechanical damage in the wet state.

The present invention provides flexible layered products which do not display the afore-mentioned disadvantages or only to a far smaller extent.

The invention consists in that with the flexible layered products of the type mentioned in the opening paragraph the textile material is covered with a film of a copolyether ester consisting of a plurality of recurrent intralinear long-chain ester units and short-chain ester units which are randomly joined head-to-tail through ester bonds, said long-chain ester units corresponding to the formula:



and said short-chain ester units corresponding to the formula:



where G is a divalent radical remaining after removal of terminal hydroxyl groups from at least one long-chain glycol having a molecular weight in the range of 800 to 6000 and an atomic ratio of carbon to oxygen in the range of 2,0 to 4,3, at least 70% by weight of the long-chain glycol having a carbon to oxygen ratio in the range of 2,0 to 2,4, R is a divalent radical remaining after removal of carboxyl groups from at least one carboxylic acid having a molecular weight less than 300, and D is a divalent radical remaining after removal of hydroxyl groups from at least one diol having a molecular weight less than 250, at least 80 mole % of the dicarboxylic acid used consisting of terephthalic acid or the ester forming equivalents thereof and at least 80 mole % of the low molecular weight diol consisting of 1,4-butanediol or the ester forming equivalents thereof, the sum of the mole percentages of the dicarboxylic acid which is not terephthalic acid or the ester forming equivalents thereof and of the low molecular weight diol which is not 1,4-butanediol or the ester forming equivalents thereof is not higher than 20 and the short-chain ester units form 50-75% by weight of the copolyether ester.

It should be added that in the U.S. Patent Specification 3 023 192 the use is recommended of copolyether ester film of polyethylene terephthalate modified with about 35 to 75% by weight of polyethylene oxide glycol for the manufacture therefrom of shoe-upper leather. For the manufacture of rainwear, however, the polymers mentioned in it have not been found quite suitable in that they are not only less permeable to water vapour, but absorb far more water than desirable for said use.

Suitable textile materials are those that are as a rule employed for the manufacture of rainwear, sleeping bags, tents and the like. Special mention is made here of fabrics based on polyethylene terephthalate and polyamide 6 or 66. The most favourable results are obtained generally when the textile material is rendered hydrophobic. This is preferably done after lamination with the copolyether ester film. When the hydrophobic material is wetted for instance by rain, the water will just run off it in the form of drops.

The degree of water vapour permeability of the copolyether ester film is, of course, not only dependent on the composition of the copolyether ester, but also on the film thickness. At any chosen film thickness the water vapour permeability should always be at least  $1000 \text{ g/m}^2 \text{ day}$ . It has been found that very favourable results are obtained using a polymer film having a thickness in the range of 5 to 35  $\mu\text{m}$ . Optimum results are generally obtained when the thickness of the polymer film is in the range of 10 to 25  $\mu\text{m}$ .

For the preparation of the copolyether esters to be used in the composite products according to the present invention reference is made to British Patent Specifications 682 866, 1 403 210 and 1 404 340. Preference is given to copolyether esters of which the short-chain units entirely or substantially consist of polybutylene terephthalate units. Films of these copolyether esters are easy to prepare. Moreover, films of this material generally show better physical properties for the present use than films of copolyether esters in which for instance 20% of the terephthalic acid has been replaced with a different dicarboxylic acid. For special uses replacement of a small percentage of the 1,4-butanediol with an other diol and/or replacement of terephthalic acid

with an other low molecular weight dicarboxylic acid may be of advantage. Included among low molecular weight diols (other than 1,4-butanediol) which are converted into short-chain ester units are acyclic, alicyclic and aromatic dihydroxy compounds.

- 5 Preferred are diols with 2-15 carbon atoms such as ethylene, propylene, isobutylene, pentamethylene, 2,2-dimethyltrimethylene, hexamethylene, and decamethylene glycol, dihydroxy cyclohexane, cyclohexane dimethanol, resorcinol, hydroquinone and 1,5-dihydroxy naphthalene. Especially preferred are aliphatic diols containing 2-8 carbon atoms.
- 10 Included among the bis-phenols which can be used are bis(p-hydroxy)di-phenyl, bis(p-hydroxyphenyl)methane and bis(p-hydroxyphenyl)propane. Corresponding ester forming derivatives of diols are also suitable for use (for instance epoxy ethane or ethylene carbonate may be used instead of ethylene glycol).
- 15 The term "low molecular weight diols" as used in the description of the invention also refers to these corresponding ester forming derivatives, the molecular weight requirement relating to the diol as such and not to derivatives thereof.

- Suitable dicarboxylic acids (other than terephthalic acid) which are
- 20 reacted with the afore-mentioned long-chain glycols and with low molecular weight diols to form copolyesters are aliphatic, cycloaliphatic or aromatic dicarboxylic acids having a molecular weight not higher than 300. The term dicarboxylic acid used in the description of the invention also refers to equivalents of dicarboxylic acids having two functional
- 25 carboxyl groups whose behaviour is practically the same as that of the dicarboxylic acids in the conversion with glycols and diols to copolyesters. These equivalents include esters and ester forming derivatives, such as the acid halides and anhydrides. The requirements regarding the molecular weight relate to the acid and not to equivalent esters or
- 30 ester forming derivatives thereof. The dicarboxylic acids may contain randomly substituted groups or combinations which do not detrimentally affect polyester formation or the use of the polymer in the compositions according to the invention. Aliphatic dicarboxylic acids, as the term is used herein, are carboxylic acids having two carboxyl groups which are
- 35 each attached to a saturated carbon atom. Aliphatic or cycloaliphatic acids having conjugated unsaturation often cannot be used because of

vinylpolymerization. However, some unsaturated acids, such as maleic acid, can be used. Aromatic dicarboxylic acids, as the term is used herein, are dicarboxylic acids having two carboxyl groups attached to a carbon atom in an isolated or fused benzene ring. It is not necessary  
5 that both functional carboxyl groups be attached to the same aromatic ring and where more than one ring is present, they can be joined by aliphatic or aromatic divalent radicals or divalent radicals such as -O- or -SO<sub>2</sub>-.

Preference is given to cyclohexane dicarboxylic acids and adipic acid.

- 10 Representative aromatic dicarboxylic acids which can be used include phthalic and isophthalic acids, bibenzoic acid, substituted dicarboxy compounds with two benzene nuclei such as bis(p-carboxyphenyl)methane, p-oxy(p-carboxyphenyl) benzoic acid, ethylene-bis(p-oxybenzoic acid),  
1,5-naphthalene dicarboxylic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid,  
15 2,7-naphthalene dicarboxylic acid, phenanthrene dicarboxylic acid, anthracene dicarboxylic acid, 4,4'-sulfonyl dibenzoic acid and C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl and ring substitution derivatives thereof, such as halo, alkoxy, and aryl derivatives. Hydroxyl acids such as p(β-hydroxy-ethoxy) benzoic acid can also be used providing an aromatic dicarboxylic acid is  
20 also present.

Aromatic dicarboxylic acids are a preferred class for preparing the copolyester polymers of this invention. Among the aromatic acids, those with 8-16 carbon atoms are preferred, particularly the phenylene dicarboxylic acids, i.e., phthalic and isophthalic acids.

- 25 The long-chain glycols preferably entirely consist of polyethylene oxide glycol. In some cases it may be desirable to make use of random or block copolymers of epoxyethane and minor amounts of a second epoxy alkane. It is preferred that the second monomer should form less than 40 mole % of the polyalkylene oxide glycols and, more preferably, less than 20 mole %.
- 30 Examples of suitable second monomers include 1,2- and 1,3-epoxy propane, 1,2-epoxy butane and tetrahydrofuran. Alternatively, use may be made of mixtures of polyethylene oxide glycol and a second polyalkylene oxide glycol, such as poly-1,2-propylene oxide glycol or polytetramethylene oxide glycol.

- 35 The polymers described herein can be made conveniently by a conventional ester interchange reaction. A preferred procedure involves heating the

dimethyl ester of terephthalic acid with a long chain glycol and a molar excess of 1,4-butanediol in the presence of a catalyst at 150° to 260°C followed by distilling off methanol formed by the interchange. Heating is continued until methanol evolution is complete. Depending on temperature, catalyst and glycol excess, this reaction is complete within a few minutes to a few hours. This procedure results in the preparation of a low molecular weight prepolymer which can be carried to a high molecular weight copolyester of this invention by the procedure described below. Such prepolymers can also be prepared by a number of alternate esterification or ester interchange processes; for example, the long-chain glycol can be reacted with a high or low molecular weight short-chain ester homopolymer or copolymer in the presence of catalyst until randomization occurs. The short-chain ester homopolymer or copolymer can be prepared by ester interchange from either the dimethyl esters and low molecular weight diols, as above, or from the free acids with the diol acetates. Alternatively, the short-chain ester copolymer can be prepared by direct esterification from appropriate acids, anhydrides or acid chlorides, for example, with diols or by other processes such as reaction of the acids with cyclic ethers or carbonates. Obviously the prepolymer might also be prepared by running these processes in the presence of the long-chain glycol.

The resulting prepolymer is then carried to high molecular weight by distillation of the excess of short chain diol. This process is known as "polycondensation". Additional ester interchange occurs during this distillation to increase the molecular weight and to randomize the arrangement of the copolyester units. Best results are usually obtained if this final distillation or polycondensation is run at a pressure not higher than 130 Pa and 240°-260°C for less than 2 hours in the presence of antioxidants such as sym-di-beta-naphthyl-p-phenylenediamine and 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tri[3,5-ditertiarybutyl-4-hydroxybenzyl]benzene. Most practical polymerization techniques rely upon ester interchange to complete the polymerization reaction. In order to avoid excessive hold time at high temperatures with possible irreversible thermal degradation, it is advantageous to employ a catalyst for ester interchange reactions. While a wide variety of catalysts can be used, organic titanates such as tetrabutyl titanate used alone or in combination with

magnesium or calcium acetate are preferred. Complex titanates, such as  $Mg[HTi(OR)_6]_2$ , derived from alkali or alkaline earth metal alkoxides and titanate esters are also very effective. Inorganic titanates, such as lanthanum titanate, calcium acetate/antimony trioxide mixtures and  
5 lithium and magnesium alkoxides are representative of other catalysts which can be used.

The long-chain glycol used according to the invention is always a polyethylene oxide glycol having a molecular weight in the range of 800 to 6000.

10 When use is made of a polyethylene oxide glycol having a molecular weight  $< 800$ , the proportion thereof to be incorporated in the copolyether ester is prohibitively high. For, a film made therefrom having a thickness of, say 35  $\mu m$  and a water vapour permeability of at least 1000  $g/m^2$  day has been found unsuitable for use in waterproof garments or  
15 tents because of its physical properties. Also the manufacture of garments from copolyether ester films prepared by using a polyethylene oxide glycol having a molecular weight  $> 6000$  leads to unsatisfactory results in that the physical properties of the copolyether ester films are deficient in several respects, e.g. as far as strength is concerned.

20 Generally, the most favourable results are obtained when the long-chain glycol is a polyethylene oxide glycol having a molecular weight in the range of 1000 to 4000. It has been found that the use of a long-chain glycol having a molecular weight in the range of 1000 to 2000 results in obtaining films having very good properties when the percentage short-chain ester units used is in the range of 60 to 75% by weight. When,  
25 however, the molecular weight of the long-chain glycol is in the range of 2000 to 4000, then it is preferred to use a copolyether ester of which the proportion of short-chain ester units is in the range of 65 to 75% by weight.

30 For use in the products of the present invention very good results are obtained with copolyether ester films produced by film blowing or flat die extrusion, said films having a water absorption not higher than 17% by weight, calculated on the weight of the dry films, measured at 23°C in water in accordance with DIN 53495.

35 Preferred to that end is the use of polymers which can be transformed by



film blowing into films showing a water absorption not higher than 11% by weight.

The manufacture of films from the present copolyether esters is carried out in the manner known per se from the art, as described in Kirk-Othmer, 5 Encyclopedia of Chemical Technology 9 (1966), pp. 232-241.

By the film blowing process films may be obtained having a thickness in the range of 5 to 35  $\mu\text{m}$ .

Preference, however, is given to films obtained by flat-die extrusion on a roll. Preferably, the temperature of the roll is chosen between 40° 10 and 120°C, as described in US Patent Specification 3 968 183.

The films made in the above-described way generally have a lower absorption capacity than the films obtained by, for instance, compression moulding.

The copolyester film may be attached to the porous textile material in 15 various ways, which may include a heat treatment, sewing or the use of an adhesive. Alternatively, the copolyester film may be enclosed by two layers of textile materials, leading to a construction of at least three layers.

The adhesive to be used is not only dependent on the composition of the 20 copolyether ester, but also on the type of substrate. It has been found that generally favourable results are obtained by using a bicomponent glue. The one component of this glue is formed by a prepolymer having -NCO-containing endgroups and the other component by a prepolymer having OH-endgroups. The bicomponent glue is applied to the film and/or the 25 cloth with the aid of a screen roll from a solution, e.g. in ethyl acetate, followed by bonding upon evaporation of the solvent.

In this way a windproof material is obtained having a water vapour permeability of as high as at least 1000, but preferably exceeding 2000  $\text{g/m}^2$  day. The invention will be further described in the following 30 examples, which are of course not to be construed as limiting in any manner the scope thereof. All parts and percentages mentioned in this application are by weight, unless otherwise indicated.

The following methods were used for determining the properties of the

copolyether ester films and/or the composite products according to the invention.

- A. Determination of absorption in water at 23°C in accordance with DIN 53495.
  - 5 B. Determination of water vapour permeability at 30°C and 50% RH in accordance with ASTM E96-66 (Procedure B).
  - C. Determination of waterproofness with a modified Sutter's test apparatus and by the Mullin's Burst Test, which two tests are described in the afore-mentioned British Patent Specification 2 024 100.
- 10 In the Sutter test the waterproofness is determined visually. The test procedure includes subjecting the copolyether ester film to a hydrostatic head of 25 cm of water over a period of 20 minutes.
- In the Mullin's Burst Test the waterproofness is also determined visually. For 10 seconds a particular pressure is applied, which is subse-
- 15 quently maintained for 30 seconds.
- A superatmospheric pressure level of about 213 kPa (2,1 atmospheres gauge pressure) is used as an acceptance level for the use envisaged.

#### Example I

- 20 Into a 200-l autoclave there were introduced 33,3 kg of dimethyl terephthalate, 21,6 kg of 1,4-butanediol and 12,5 kg of polyethylene oxide glycol having an average molecular weight of 4000. The reaction mixture was heated to 110°C, with stirring, followed by adding 500 ppm of tetrabutyl titanate, calculated on dimethyl terephthalate. Upon a further increase in temperature to 160°C methanol distilled off, after which the
- 25 pressure was slowly reduced to 100 Pa and the temperature increased to 245°C.

This polycondensation reaction, which lasted 3 to 4 hours, led to a product having a relative viscosity of 2,53 (measured on a concentration of 1 g in 100 g of m-cresol at 25°C).

- 30 In the same way as indicated above several copolyether esters were prepared using varying amounts of the above-mentioned polyethylene oxide glycols and polyethylene oxide glycols having molecular weights of 1000 and 2000.

The copolyether esters prepared had the following composition:

	Wt.% short-chain ester units	molecular weight poly- ethylene oxide glycol (PEG)	$\eta_{rel}$
A	74,2	4000	2,53
B	69,0	4000	2,76
C	63,8	4000	2,86
D	58,7	4000	3,04
E	68,0	2000	2,61
F	66	1000	2,50

#### 10 Example II

The copolyether esters prepared in Example I were subjected to post-condensation in the solid state up to a relative viscosity between 3,5 and 4 and transformed by film blowing into films having a thickness ranging from 10 to 30  $\mu\text{m}$ , after which the water absorption of the films was measured in water at 23°C in accordance with DIN 53495.

The results are given in Table I.

Table 1

<u>Copolyether ester</u>	<u>Water absorption (wt.%)</u>
A	5
B	11
C	17
D	20
E	8
F	3

25 The films were subsequently laminated with a polyamide 6 fabric and made into garments (anoraks). The reactions of participants in a wearing test were very favourable.

#### Example III

30 The copolyether esters prepared in Example I were again postcondensated in the solid state up to a relative viscosity between 3,5 and 4 had been obtained, transformed by film blowing into films having the thicknesses given in the table below. Of these films the water vapour

permeability (WVP) was measured at 30°C and 50% RH in accordance with procedure B of ASTM E96-66.

The results are given in the table below.

<u>Table 2</u>		
<u>Copolyether ester</u>	<u>film thickness (in <math>\mu\text{m}</math>)</u>	<u>WVP (<math>\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}</math>)</u>
5	A 12	1700
	22	1460
	B 12	2200
	19	2040
	C 18	2340
	30	2000
10	D 15	2440
	28	1950
	E 17	1800
	25	1400
15	F 11	2080
	26	1230

The above table clearly shows that with the percentage of short-chain ester units remaining the same, the WVP increases with increasing molecular weight of the polyethylene oxide glycol.

#### Example IV

- 20 Of the films prepared in Example III the water proofness was measured in the same way as indicated before at a pressure in the range of 5 to 400 kPa.

Visually assessed, none of the films A through F tested were found to be permeable to water.

#### 25 Example V

The polymers B, C and D of Example I having butylene terephthalate units (BTP) as short-chain ester units were compression moulded into films, after which the water vapour permeability (WVP) and the water absorption were determined in the before-indicated manner.

- 30 The properties of these films were compared with those of similarly prepared films with ethylene terephthalate units (ETP) as short-chain ester units.

The molecular weight of the polyethylene oxide glycols used in all the polymers was 4000.

The results of the measurements are given in the table below.

Table 3

5	Poly- mer	wt.% BTP, and ETP	$\eta_{rel}$	film thick- ness ( $\mu m$ )	WVP ( $g/m^2$ 24 hr)	water absorp- tion (wt.%)
	B	69,0 BTP	2,76	80	1060	16
	P	63,8 ETP	2,00	60	1280	29
	C	63,8 BTP	2,86	73	1470	21
10	Q	58,7 ETP	2,26	68	1240	35
	D	58,7 BTP	3,04	69	1620	28
	R	48,4 ETP	2,18	-	-	54

The results in the table above show that the water absorption of the polymer films P and Q, of which the short-chain ester units are ethylene terephthalate units, is considerably higher than that of the polymer films C and D of similar compositions, but with butylene terephthalate units as short-chain ester units.

Surprisingly, the water vapour permeability of the films P and Q is considerably lower than that of the similar polymers C and D. From a comparison with Table 1 it also appears that the water absorption of compression moulded films is far higher than that of films obtained by the film blowing process.

#### Example VI

A series of films were flat-die extruded from copolyether esters having butylene terephthalate units (BTP) or ethylene terephthalate units (ETP) as short-chain ester units and polyethylene oxide glycol (PEG) having a molecular weight of 4000 as polyether. One copolyether ester moreover contained polytetramethylene oxide (PTMG) having a molecular weight of 1000.

Of the films thus obtained the water vapour permeability and the water absorption were determined in the above-indicated way.

The measuring results are listed in the table below.

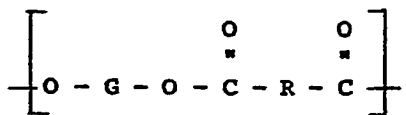
Table 3

Poly- mer	wt.% or	BTP or ETP	polyether	film thick- ness ( $\mu\text{m}$ )	WVP ( $\text{g}/\text{m}^2$ 24 hrs)	water absorp- tion (wt.%)
K	57,7	BTP	75 wt.% PEG 25 wt.% PTMG	19,3	1830	19
L	63,8	ETP	100% PEG	11,1	1780	25
M	69	BTP	100% PEG	19,5	1630	14
N	69	ETP	100% PEG	19,8	1280	21

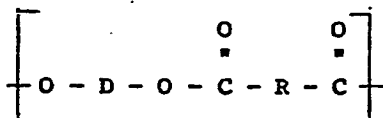
- 10 The above table clearly shows that at a similar thickness films obtained from copolyether esters with ethylene terephthalate units as short-chain ester units invariably display a higher water absorption and a lower water vapour permeability than films made from copolyether esters with butylene terephthalate units as short-chain ester units. The above table
- 15 also shows that partial replacement (up to 30% by weight) of the PEG 4000 with a polyalkylene oxide glycol having a higher atomic carbon to oxygen ratio than 2,4, such as PTMG, leads to a film having a very good water vapour permeability, but a somewhat higher water absorption than
- 20 that of a film from a copolyether ester containing a similar weight percentage of PEG but no PTMG (polymer M).

C L A I M S

1. Flexible layered product for use in waterproof garments or tents of a textile material covered with a waterproof material having a water vapour transmission rate of at least 1000 g/m<sup>2</sup> day, characterized in that the textile material is covered with a film of a copolyether ester consisting of a plurality of recurrent intralinear long-chain ester units and short-chain ester units which are randomly joined head-to-tail through ester bonds, said long-chain ester units corresponding to the formula:



- 10 and said short-chain ester units corresponding to the formula:



- where G is a divalent radical remaining after removal of terminal hydroxyl groups from at least one long-chain glycol having a molecular weight in the range of 800 to 6000 and an atomic ratio of carbon to oxygen in the range of 2,0 to 4,3, at least 70% by weight of the long-chain glycol having a carbon to oxygen ratio in the range of 2,0 to 2,4, R is a divalent radical remaining after removal of carboxyl groups from at least one carboxylic acid having a molecular weight less than 300, and D is a divalent radical remaining after removal of hydroxyl groups from at least one diol having a molecular weight less than 250, at least 80 mole % of the dicarboxylic acid used consisting of terephthalic acid or the ester forming equivalents thereof and at least 80 mole % of the low molecular weight diol consisting of 1,4-butanediol or the ester forming equivalents thereof, the sum of the mole percentages of the dicarboxylic acid which is not terephthalic acid or the ester forming equivalents thereof and of the low molecular weight diol which is not 1,4-butanediol or the ester forming equivalents thereof is not higher than 20 and the short-chain ester units form 50-75% by weight of the copolyether ester.

2. A product according to claim 1, characterized in that the textile material is hydrophobic.
3. A product according to claim 1, characterized in that the thickness of the polymer film is in the range of 5 to 35  $\mu\text{m}$ , preferably 10 to 25  $\mu\text{m}$ .
4. A product according to claim 1, characterized in that the short-chain ester units of the copolyether ester substantially consist of polybutylene terephthalate units.
5. A product according to claim 1, characterized in that the copolyether ester contains a long-chain glycol consisting of polyethylene oxide glycol having a molecular weight in the range of 1000 to 4000.
6. A product according to claim 1, characterized in that at a molecular weight of the long-chain glycol between 1000 and 2000 the proportion of the short-chain ester units in the copolyether ester is in the range of 60 to 75% by weight.
7. A product according to claims 1, characterized in that at a molecular weight of the long-chain glycol between 2000 and 4000 the proportion of the short-chain ester units in the copolyether ester is in the range of 65 to 75% by weight.
8. A product according to claim 1, characterized in that use is made of copolyether ester films produced by film blowing or flat die extrusion, said films having a water absorption not higher than 17% by weight, calculated on the weight of the dry films, measured at 23°C in water in accordance with DIN 53495.
9. A product according to claim 8, characterized in that the water absorption is not higher than 11% by weight.





European Patent  
Office

# EUROPEAN SEARCH REPORT

0111360

Application number

EP 83 20 1672

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. 7)
A,D	GB-A-1 404 340 (DU PONT) * Claims 1-8,21; page 3, lines 72-112; page 5, lines 8-93; example 1 *	1,4-8	D 06 N 3/12 B 32 B 27/36
A,D	GB-A-1 403 210 (DU PONT) * Claims 1-9; page 3, lines 75-120; page 5, lines 3-58; example 1 *	1,4-8	
A	NL-A-7 604 342 (DUNLOP) * Claims 1,45; page 6, line 26 - page 7, line 4; example 4 *	1,4,5	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 80, no. 16, 1974, page 72, no. 97294m, Columbus, Ohio, USA & JP - A - 73 16146 (TOYOBO CO.)	1	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. 7)
			D 06 N B 32 B
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 24-03-1984	Examiner BLASBAND I.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—111847

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 32 B 27/12  
D 06 M 15/48  
// A 45 F -1/12  
C 08 G 63/66

識別記号

庁内整理番号  
6921—4 F  
7107—4 L  
6478—2 E  
6537—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)6月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ 柔軟な積層物質

⑯ 特 願 昭58—225548

⑰ 出 願 昭58(1983)12月1日

優先権主張 ⑱ 1982年12月2日 ⑲ オランダ  
(NL) ⑳ 8204675

㉑ 発 明 者 コルネリウス・マルティヌス・  
フランシス・コース・プロエンラ  
エツ  
オランダ国ディーレン・エドウ  
アルト・バーン・バイヌムラー

ン121

㉒ 発 明 者 デエツツエ・ヤコブ・シツクケ  
マ

オランダ国エレコム・カスタン  
エラーン30

㉓ 出 願 人 アクゾ・ナームローゼ・フエン  
ノートシャツプ

オランダ国アンヘム・フエルペ  
ルウエヒ76

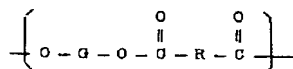
㉔ 代 理 人 弁理士 江崎光好 外1名

明 細 書

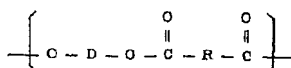
1 発明の名称 柔軟な積層物質

2 特許請求の範囲

1 少くとも1000g/m<sup>2</sup>日の水蒸気透過速度  
を持つ防水性物質で被われた繊維物質から成  
る防水衣類又はテントにおいて用いられる柔  
軟な積層物質において、繊維物質が、エステ  
ル結合を介してランダムに頭尾結合され  
た多数の繰返しの内部直鎖状の長鎖エステル  
単位及び短鎖エステル単位から成るコポリエ  
ーテルエステルのフィルムで被われており、  
上記長鎖エステル単位は式



に対応し、上記短鎖エステル単位は式



に対応する(ここでGは、800~6000の範  
囲の分子量及び2.0~4.5の範囲の酸素に対  
する炭素の原子割合を持つ少くとも一種の長

鎖グリコールから末端ヒドロキシル基を除い  
た後に残る二価の残基であつて上記長鎖グリ  
コールの少くとも70重量%は2.0~2.4の  
範囲の酸素に対する炭素の比を持ち、Rは  
300より小さい分子量を持つ少くとも一種  
のカルボン酸からカルボキシル基を除いた後  
に残る二価の残基であり、Dは250より小  
さい分子量を持つ少くとも一種のジオールか  
らヒドロキシル基を除いた後に残る二価の残  
基であり、用いられるジカルボン酸の少くとも  
80モル%はテレフタル酸又はエステル形  
成性のその等価物であり、低分子量ジオール  
の少くとも80モル%は1,4-ブタンジ  
オール又はエステル形成性のその等価物であり、  
テレフタル酸又はエステル形成性のその等価  
物ではないジカルボン酸及び1,4-ブタンジ  
オール又はエステル形成性のその等価物では  
ない低分子量ジオールのモルパーセントの合  
計が20より大きくなく、短鎖エステル単位  
はコポリエーテルエステルの50~75重量

- %を形成している。)ことを特徴とする積層物質。
2. 繊維物質が疎水性である特許請求の範囲第1項記載の積層物質。
  3. ポリマーフィルムの厚さが5~35 $\mu$ mの範囲である特許請求の範囲第1項記載の積層物質。
  4. コポリエーテルエステル中の短鎖エステル単位が主としてポリブチルテレフタレート単位より成る特許請求の範囲第1項記載の積層物質。
  5. コポリエーテルエステルが1000~4000の範囲の分子量を持つポリエチレンオキサイドグリコールから成る長鎖グリコールを含む特許請求の範囲第1項記載の積層物質。
  6. 長鎖グリコールの分子量が1000~2000であり、コポリエーテルエステル中の短鎖エステル単位の割合が60~75重量%の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の積層物質。
  7. 長鎖グリコールの分子量が2000~4000

性PTFEの微孔性層及びたとえ、水蒸気の透過を許すが汗などに含まれるような表面張力を低下させる物質の透過を防げるポリエーテルポリウレタンの親水性層で相繼いで被われた繊維物質から成る。衣類などでの使用のためにこの繊維物質は場合により疎水性にされることができ、これら公知の製品は防水性の呼吸しうる雨衣の開発における著しい進歩ではあるが、それらはまだいくつかの欠点を持つている。多孔性物質の価格は比較的高く、特に多孔性のPTFEフィルムを用いるとそうである。更に親水性物質の層は比較的厚く、これは製品の柔らかさに悪い影響を持つ。しかし、PTFEの強い疎水性及び約0.2 $\mu$ mより小さい直径の孔を持つ多孔性構造を作ることの可能性の故に、多孔性PTFEフィルムの使用が特に好まれる。このフィルムは、その孔が水蒸気の透過を許すが25cmの静水圧下で防水性である(前述の英国特許出願2024100明細書に記載されるように修正Butterテストにより測定される)であるとい

- であり、コポリエーテルエステル中の短鎖エステル単位の割合が65~75重量%の範囲にある特許請求の範囲第1項記載の積層物質。
8. フィルムブローイング又はフラットダイ押出しにより作られ、乾燥フィルム重量に対して17重量%より多くない水吸収(DIN 53495に従い水中で230測定)を示すコポリエーテルエステルフィルムが用いられている特許請求の範囲第1項記載の積層物質。
  9. 水吸収が11重量%より多くない特許請求の範囲第8項記載の積層物質。

### 3. 発明の詳細な説明

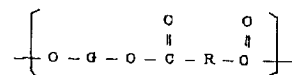
本発明は、少なくとも1000g/m<sup>2</sup>日の水蒸気透過速度を持つ防水性物質で被われた繊維物質から成る防水性衣類又はテントを作るために適した柔軟な多層物質に関する。

上述したタイプの柔軟な多層物質は、英国特許出願2024100明細書に開示されている。そこに記載されるたとえば雨衣の製造のために用いられるその物質は、たとえば延伸した多孔

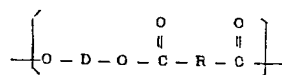
性材料の利点を持つ。その明細書のすべての実施例において、この多孔性フィルムは高度に親水性の物質の比較的厚い層で被われており、これは高度の水吸収及び従つて強い膨潤をもたらす。たとえば10~20 $\mu$ mのオーダーのこの物質の極めて薄い層の使用は、湿つた状態において機械的損傷を容易にうける。

本発明は、上述した欠点を持たない又は極めて僅かしか持たない柔軟な多層物質を提供するものである。

本発明は、前述したタイプの柔軟な多層物質において繊維物質が、エステル結合を介してランダムに頭尾結合された多数の繰返し内部直鎖状の長鎖エステル単位及び短鎖エステル単位から成るコポリエーテルエステルのフィルムで被われており、上記長鎖エステル単位は式



に対応し、上記短鎖エステル単位は式



に対応する（ここでDは、800~6000の範囲の分子量及び2.0~4.3の範囲の酸素に対する炭素の原子割合を持つ少くとも一種の長鎖グリコールから末端ヒドロキシル基を除いた後に残る二価の残基であつて上記長鎖グリコールの少くとも70重量%は2.0~2.4の範囲の酸素に対する炭素の比を持ち、Rは300より小さい分子量を持つ少くとも一種のカルボン酸からカルボキシル基を除いた後に残る二価の残基であり、Dは250より小さい分子量を持つ少くとも一種のジオールからヒドロキシル基を除いた後に残る二価の残基であり、用いられるジカルボン酸の少くとも80モル%はテレフタル酸又はエステル形成性のその等価物であり、低分子量ジオールの少くとも80モル%は1,4-ブタンジオール又はエステル形成性のその等価物であり、テレフタル酸又はエステル形成性のその等価物ではないジカルボン酸及び1,4-ブタン

果が得られる。これは好ましくは、コポリエーテルエステルフィルムでの積層の後に行われる。疎水性物質がたとえ雨でぬれると、水は水滴となつて流れ落ちる。

コポリエーテルエステルフィルムの水蒸気透過性の程度は、もちろんコポリエーテルエステルの組成のみでなく、フィルムの厚さにも依存する。いずれの選択されたフィルム厚さにおいても、水蒸気透過性は常に少くとも1000g/m<sup>2</sup>日でなければならない。5~55μmの範囲の厚さのポリマーフィルムを用いて最も好ましい結果が得られることが判つた。最良の結果は一般に、ポリマーフィルムの厚さが10~25μmである場合に得られる。

本発明に従う複合物質において用いられるコポリエーテルエステルの製造のために、<sup>英</sup>米国特許682866、1403210及び1404340が引用される。その短鎖単位が総て又は主にポリブタレンテレフタレート単位から成るコポリエーテルエステルが好ましい。

特開昭59-111847(3)

ジオール又はエステル形成性のその等価物ではない低分子量ジオールのモルパーセントの合計が20より大きくなく、短鎖エステル単位はコポリエーテルエステルの50~75重量%を形成している。)ことを特徴とするものである。

米国特許3023192明細書では、靴上皮的製造のために約35~75重量%のポリエチレンオキサイドグリコールで変性されたポリエチレンテレフタレートのコポリエーテルエステルフィルムの使用が推奨されていることを述べておかなければならない。しかし雨衣の製造のためには、そこで述べられたポリマーは水蒸気をあまり通さないだけでなく、その用途のために望ましいよりもはるかに多くの水を吸収する点で全く不適当であると判つた。

適当な繊維物質は、一般に雨衣、寝袋、テントなどの製造に用いられるものである。ここでポリエチレンテレフタレート及びナイロン6及び66に基づく繊維が特に挙げられる。繊維物が疎水性にされた場合に一般に最も好ましい結

これらコポリエーテルエステルのフィルムは容易に作られる。またこの物質のフィルムは、テレフタル酸のたとえ20%が別のジカルボン酸で置き換えられたコポリエーテルエステルのフィルムよりも本用途のためにより良い物理特性を一般に示す。特別の用途のために1,4-ブタンジオールの少パーセントを他のジオールで置き換えること及び/又はテレフタル酸を他の低分子量ジカルボン酸で置き換えることは有利でありうる。

短鎖エステル単位内に組み込まれる低分子量ジオール(1,4-ブタンジオール以外の)としては、非環式、脂環式及び芳香族ジヒドロキシ化合物が包含される。

2~15個の炭素原子を持つジオール、たとえばエチレン、プロピレン、イソブチレン、ペンタメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、ヘキサメチレン及びデカメチレングリコール、ジヒドロキシシクロヘキサン、シクロヘキサジメタノール、レゾルシン、ヒドロキノン及び

1,5-ジヒドロキシナフタレンが好ましい。特に2~8個の炭素原子を持つ脂肪族ジオールが好ましい。ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン及びビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパンは、使用しうるビス-フェノールとして挙げられる。ジオールの対応するエステル形成性誘導体(たとえばエチレングリコールの代りにエポキシエタン又はエチレンカーボネート)もまた使用に適する。

本発明において「低分子量ジオール」という言葉は、これら対応するエステル形成性誘導体をも含むものとし、分子量の要件はジオールに関するものであつて、その誘導体に関するものではない。

コポリエステルを形成するために前述の長鎖グリコール及び低分子量ジオールと反応せられる適当なジカルボン酸(テレフタル酸以外の)は、500より大きくない分子量の脂肪族、環状脂肪族又は芳香族ジカルボン酸である。

族ジカルボン酸とは、孤立した又は融合したベンゼン中の炭素原子に結合した二つのカルボキシル基を持つジカルボン酸である。二つの官能性カルボキシル基が同じ芳香族環に結合している必要はなく、二以上の環がある場合それらは脂肪族又は芳香族の二価の残基又は-O-又は-RO<sub>2</sub>-のような二価の残基によつて結合されることが出来る。

シクロヘキサンジカルボン酸及びアジピン酸が好ましい。使用できる代表的芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸及びイソフタル酸、ピ安息香酸、二つのベンゼン核を持つ置換ジカルボキシ化合物たとえばビス(p-カルボキシフェニル)メタン、p-オキシ(p-カルボキシフェニル)安息香酸、エチレン-ビス(p-オキシ安息香酸)、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、フェナントレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、4,4'-スルホニルジ安息香酸及びこれらのC<sub>7</sub>~C<sub>12</sub>アルキ

本発明においてジカルボン酸という言葉は、その挙動がグリコール及びジオールと反応してコポリエステルに転化するにおいてジカルボン酸の挙動と事実上同じであるところの、二つの官能性カルボキシル基を持つジカルボン酸の等価物をも云うものとする。この等価物としては、エステル及びエステル形成性誘導体たとえば酸ハロゲン化物及び無水物が挙げられる。分子量に関する要件は酸に関係するものであつて、等価のエステル又はエステル形成性誘導体に関係するものではない。ジカルボン酸は、ポリエステル形成又は本発明に従う組成物におけるポリマーの使用に悪影響しないランダムな置換基又は組合せを含んでいてもよい。本発明において脂肪族ジカルボン酸とは、各々飽和炭素原子に結合した二つのカルボキシル基を持つカルボン酸である。共役不飽和を持つ脂肪族又は環状脂肪族酸は、ビニル重合の故にしばしば使用できない。しかし、いくつかの不飽和酸たとえばマレイン酸は使用できる。本発明において芳香

族及び環置換誘導体たとえばハロゲン、アルコキシ及びアリール誘導体が挙げられる。ヒドロキシル酸たとえばp(β-ヒドロキシ-エトキシ)安息香酸もまた、芳香族ジカルボン酸も存在することを前提として使用できる。芳香族ジカルボン酸は、本発明のコポリエステルポリマーを作るために好ましい類である。この芳香族酸のうち、8~16個の炭素原子を持つもの、特にフェニレンジカルボン酸すなわちフタル酸及びイソフタル酸が好ましい。

長鎖グリコールは好ましくは総てポリエチレンオキシサイドグリコールから成る。ある場合には、エポキシエタンと少量の第二のエポキシアルカンのランダム又はブロックコポリマーを用いることが好ましい。第二のモノマーがポリアルキレンオキシサイドグリコールの40モル%未満、特に20モル%未満を成ることが好ましい。適当な第二のモノマーの例は1,2-及び1,3-エポキシプロパン、1,2-エポキシブタン及びテトラヒドロフランである。あるいは、ポリエ

チレンオキサイドグリコールと第二のポリアルキレンオキサイドグリコールたとえばポリ-1,2-プロピレンオキサイドグリコール又はポリテトラメチレンオキサイドグリコールとの混合物を用いることができる。

本発明のポリマーは、通常のエステル交換反応によつて好都合に作ることができる。好ましい手順は、テレフタル酸ジメチルエステルを長鎖グリコール及びモルの過剰の1,4-ブタンジオールと共に触媒の存在下で150~260℃で加熱し、エステル交換で形成されたメタノールを除去することを包含する。

加熱は、メタノール蒸発が終るまで続けられる。温度、触媒及びグリコール過剰に依存して、この反応は数分ないし数時間内に終る。

この手順は低分子量プレポリマーの製造を結果し、これは後述の手順により本発明の高分子量コポリエステルへと変えられうる。

このようなプレポリマーはまた、多数の別のエステル化又はエステル交換プロセスにより作

ることができる。たとえば長鎖グリコールを触媒の存在下で高又は低分子量短鎖エステルボモポリマー又はコポリマーとランダム化が起るまで反応させることができる。

短鎖エステルホモポリマー又はコポリマーは、上述したようなジメチルエステルと低分子量ジオールから又は遊離酸とジオールアセテートからエステル交換により作ることができる。あるいは短鎖エステルコポリマーは、適当な酸、酸無水物又は酸塩化物とたとえばジオールから直接エステル化により、又は酸と環状エーテル又は炭酸エステルとの反応のような他のプロセスにより作ることができる。明らかにプレポリマーはまた、これらのプロセスを長鎖グリコールの存在下で行うことによつても作ることができる。

得られたプレポリマーは次に、過剰の短鎖ジオールの蒸留により高分子量とされる。このプロセスは、重縮合として知られている。この蒸留の間に追加的なエステル交換が起つて、分子

量を増し、コポリエステル単位の配置をランダム化する。この最終的蒸留つまり重縮合を130 Paを越えない圧力下で240~260℃で2時間未満、酸化防止剤たとえば $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -ナフトール-p-フェニレンジアミン及び1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリ(3,5-ジ-tert.ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンの存在下で実施する場合に、最良の結果が通常得られる。最も実際的は重合法は、重合反応を完了させるためにエステル交換に依る。

高温に過度に長い間保つて不可逆的な熱分解が起ることを避けるために、エステル交換反応のための触媒を用いることが有利である。種々の触媒を用いるが、有機チタン酸エステルたとえばテトラブチルチタネートを単独で又は酢酸マグネシウム又は-カルシウムと組合せて用いるのが好ましい。アルカリ又はアルカリ土類金属アルコキシドとチタン酸エステルから誘導される $Mg(HTi(OR))_2$ のようなチタン酸錯塩もまた極めて有効である。無機チタン酸塩た

たとえばチタン酸ランタン、酢酸カルシウム/三酸化アンチモン混合物及びリチウム-及びマグネシウムアルコキシドは、使用できる他の触媒の代表的なものである。

本発明に従い用いられる長鎖グリコールは常に、800~6000の範囲の分子量を持つポリエチレンオキサイドグリコールである。800未満の分子量を持つポリエチレンオキサイドグリコールが用いられる場合、コポリエーテルエステルに組み込まれるその割合は高くはならない。それから作られた、たとえば35 $\mu$ mの厚さ及び少くとも1000g/m<sup>2</sup>日の水蒸気透過性を持つフィルムは、その物理特性の故に防水衣又はテントに用いるには適さないことが判つた。6000を越える分子量のポリエチレンオキサイドグリコールを用いて作られたコポリエーテルエステルからの衣類の製造はまた、コポリエーテルエステルフィルムの物理特性がいくつか点たとえば強度の点で欠陥を持つという不満足な結果をもたらす。

一般に長鎖グリコールが1000~4000の範囲の分子量を持つポリエチレンオキサイドグリコールである場合に、最も好ましい結果が得られる。1000~2000の分子量を持つ長鎖グリコールの使用は、用いられる短鎖エステル単位のパーセントが60~75重量%の範囲にある場合に極めて良好な特性を持つフィルムを得る結果となる。しかし、長鎖グリコールの分子量が2000~4000の範囲にあると、短鎖エステル単位の割合が65~75重量%の範囲にあるコポリエーテルエステルを用いることが好ましい。

本発明の生成物を用いるにおいて、フィルムブローイング又はフラットダイ押出しにより作られ、DIN 53495に従って水中で250で測定して17重量% (乾燥フィルム重量に対して) より多くない水吸収を示すコポリエーテルエステルによつて極めて良好な結果が得られる。

フィルムブローイングによりフィルムとされることができ、11重量%より多くない水吸収

を示すポリマーを用いることが、その目的のために好ましい。

本コポリエーテルエステルからのフィルムの製造は、自体公知のやり方でたとえばKirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 9 (1966), 第232~241頁に記載のように行われる。

フィルムブローイングプロセスによつて、5~55μmの範囲の厚さを持つフィルムが得られる。

しかし、ロール上でフラットダイ押出しにより得られるフィルムが好ましい。好ましくはロールの温度は、米国特許第3968183明細書に記載のように40~1200の間に選ばれる。上述のやり方で作られたフィルムは一般に、たとえば圧縮成形により得られたフィルムよりも低い吸収能力を持つ。

このコポリエーテルフィルムは、熱処理、縫い付け又は接着剤の使用を包含する種々の方法で多孔性繊維物質に付着できる。あるいはコポ

リエーテルフィルムは、二層の繊維物質にはさまれて、少なくとも三層の構造を形成するようにされることができる。使用されるべき接着剤は、コポリエーテルエステルの組成のみでなく、基材のタイプにも依存する。

二成分接着剤を用いて一般に好都合な結果が得られることが判つた。この接着剤の一分は、-HCO-含有末端基を持つプレポリマーにより形成され、他方の成分はOH末端基を持つプレポリマーにより形成される。二成分接着剤は、溶液たとえば酢酸エチル溶液としてスクリーンロールを用いてフィルム及び/又は布に施与され、続いて溶剤の蒸発により結合が起る。このやり方で、少なくとも1000g/m<sup>2</sup>日の、好ましくは2000g/m<sup>2</sup>日を超えるような高い水蒸気透過性を持つ防水材が得られる。

本発明を後記の実施例で更に説明するが、それらはもちろん本発明を限定するものではない。そこにおける緒ての部及びパーセントは、特記なき限り重量に基づく。

下記の方法が、本発明のコポリエーテルエステルフィルム及び/又は複合材製品の特性を測定するために用いられる。

- A. DIN 53495に従う、250の水中での吸収の測定
- B. ASTM B96-66 (手順B)に従う、30℃、50%相対湿度における水蒸気透過性の測定
- C. 修正Sutterテスト装置及びMullinバーストテストによる防水性の測定 (この二つのテストは先述の英国特許2024100明細書に記載されている)。

Sutterテストにおいて防水性は肉眼で測定される。このテスト手順は、コポリエーテルエステルフィルムに20分間25cmの静水圧を与えることを包含する。Mullinバーストテストにおいても防水性は肉眼で測定される。10秒間特定の圧力が与えられ、これは続いて30秒間維持される。約215kpa (2.1ゲージ気圧) の大気圧を超える圧力レベルが、意図される用途のための許容レベルとして用いられる。

## 実施例 1

200gのオートクレーブに、33.3kgのジメチルテレフタレート、21.6kgの1,4-ブタンジオール及び<sup>(12,5kg)</sup>4000の平均分子量のポリエチレンオキシサイドグリコールを入れる。

この反応混合物を攪拌しながら110℃に加熱し、ジメチルテレフタレートに基づいて計算して500ppmのテトラブチルチタネートを加える。更に温度を160℃に上げてメタノールを留去し、その後圧力をゆつくりと100Paに下げ、温度を245℃に上げる。

3～4時間続けられるこの重縮合反応は、2.53の相対粘度(100gのマークレゾール中1gの濃度で25℃で測定)を持つ生成物を与える。

上述と同じやり方で、種々の量の上述のポリエチレンオキシサイドグリコール及び1000と2000の分子量のポリエチレンオキシサイドグリコールを用いていくつかのコポリエーテルエステルを作る。作られたコポリエーテルエステル

は下記の組成を持つ：

	短鎖エステル 単位重量%	ポリエチレンオキシサイド グリコール (PEG) の分子量	ηrel
A	74.2	4000	2.53
B	69.0	4000	2.76
C	63.8	4000	2.86
D	58.7	4000	3.04
E	68.0	2000	2.61
F	66	1000	2.50

## 実施例 2

実施例1で作ったコポリエーテルエステルを3.5～4の相対粘度まで固体状態でさらに縮合させ、フィルムブローイングにより10～30μmの範囲の厚さのフィルムとし、その後フィルムの水吸収をDIN53495に従い23℃の水中で測定する。結果を表1に示す：

表 1

コポリエーテルエステル	水吸収(重量%)
A	5
B	11
C	17
D	20
E	8
F	5

これらフィルムを焼いてポリアミド6繊維と積層し、衣料(アノラック)を作る。着用テストの参加者の反応は極めて好意的であつた。

## 実施例 3

実施例1で作ったコポリエーテルエステルを3.5～4の相対粘度が得られるまで固体状態でさらに縮合させ、フィルムブローイングにより下記の表に示す厚さのフィルムとする。これらのフィルムについて水蒸気透過性を、ASTM E96-66の手順Bに従つて30℃、50%相対湿度で測定する。下記の表に結果を示す。

表 2

コポリエーテル エステル	フィルム厚さ (μm)	水蒸気透過性 (g/m <sup>2</sup> 日)
A	12	1700
	22	1460
B	12	2200
	19	2040
C	18	2340
	30	2000
D	15	2440
	28	1950
E	17	1800
	25	1400
F	11	2080
	26	1250

上の表は、短鎖エステル単位のパーセントが同じであるとき水蒸気透過性はポリエチレンオキシサイドグリコールの分子量の増加と共に増大することを明瞭に示している。

## 実施例 4

実施例3で作ったフィルムを用いて、前述と



同じやり方で5~400 kPa の範囲の圧力で防水性を測定する。

肉眼での評価によると、テストしたフィルムA~Fのいずれも水を透過しないことが判つた。

#### 実施例 5

短鎖エステル単位としてブチレンテレフタレート単位 (BTP) を有する実施例1のポリマーB、C及びDを圧縮成形によりフィルムとし、その後水蒸気透過性 (WVP) 及び水吸収を先述のように測定する。

これらフィルムの特性を、短鎖エステル単位としてエチレンテレフタレート単位 (ETP) を有する同様に作られたフィルムの特性と比較する。総てのポリマーで用いられたポリエチレンオキサイドグリコールの分子量は4000である。測定結果を下記の表に示す：

表 3

ポリマー	BTP 及び ETP 重量%	厚さ (mm)	WVP (g/㎡日)	水吸収 (重量%)	
B	69.0 BTP	2.76	80	1060	16
P	63.8 ETP	2.00	60	1280	29
C	63.8 BTP	2.86	73	1470	21
Q	58.7 ETP	2.26	68	1240	35
D	58.7 BTP	3.04	69	1620	28
R	48.4 ETP	2.18	—	—	54

上の表の結果は、短鎖エステル単位がエチレンテレフタレート単位であるポリマーフィルムP及びQの水吸収は、同じ組成であるが短鎖エステル単位としてブチレンテレフタレート単位を持つポリマーフィルムC及びDの水吸収よりもかなり高いことを示している。

驚ろくべきことにフィルムP及びQの水蒸気透過性は、類似のポリマーフィルムC及びDのそれよりもかなり低い。表1との比較から、圧縮成形されたフィルムの水吸収は、フィルムプロ

ーイングプロセスにより得られたフィルムの水吸収よりはるかに高いことも明らかである。

#### 実施例 6

短鎖エステル単位としてブチレンテレフタレート単位 (BTP) 又はエチレンテレフタレート単位 (ETP) を、ポリエーテルとして4000の分子量のポリエチレンオキサイドグリコール (PEG) を有するコポリエーテルエステルから、種々のフィルムのフラットダイ押出して作る。なお、一つのコポリエーテルエステルは更に、分子量1000のポリテトラメチレンオキサイド (PTMG) を含む。

このようにして得たフィルムを用いて、水蒸気透過性 (WVP) 及び水吸収を先述のように測定する。

測定結果を下の表に示す：

表 4

ポリマー	BTP 及び ETP 重量%	ポリエーテル	フィルム厚さ (mm)	WVP (g/m <sup>2</sup> 日)	水吸収 (重量%)
K	57.7 BTP	75重量% PEG 25重量% PTMG	19.3	1830	19
L	63.8 ETP	100% PEG	11.1	1780	25
M	69 BTP	100% PEG	19.5	1630	14
N	69 ETP	100% PEG	19.8	1280	21

上の表は、短鎖エステル単位としてエチレンテレフタレート単位を持つコポリエーテルエステルから得た同じ厚さのフィルムは、短鎖エステル単位としてブチレンテレフタレート単位を持つコポリエーテルエステルから作られたフィルムよりも常に高い水吸収及び低い水蒸気透過性を示すことを明瞭に示している。

上の表はまた、2.4より大きい炭素：酸素原子比を持つポリアルキレンオキサイドグリコールたとえばPTMGによつてPEG 4000を部分的

特開昭59-111847(9)

に(50重量%まで)置き換えると、極めて良好な水蒸気透過性を持つが、しかし同じ重量%のPBGを含みPTMGを含まないコポリエーテルエステル(ポリマーM)からのフィルムよりもいく分高い水吸収を持つフィルムが得られることを示している。

代理人 江 崎 光 好

代理人 江 崎 光 史